

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-290890

(43)公開日 平成5年(1993)11月5日

(51)Int.Cl.⁵
H 01 M 10/40
4/58

識別記号 Z
府内整理番号

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平4-118120
(22)出願日 平成4年(1992)4月9日

(71)出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
(72)発明者 能間俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内
(72)発明者 古川修弘
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内
(72)発明者 西尾晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内
(74)代理人 弁理士 松尾智弘

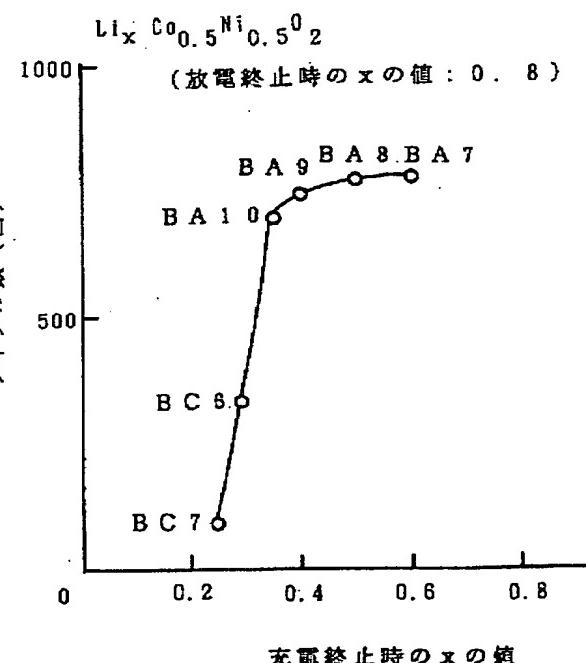
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解質二次電池

(57)【要約】

【構成】組成式 $\text{Li}_x \text{Co}_{0.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_2$ (x は充電すると減少し放電すると増加する値であり、 y は0以上、1以下の値である。) で表される複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムを吸収放出可能な物質を主材とする負極とを備えてなる非水系電解質二次電池であって、充電終止時の前記組成式中の x の値が0.35以上となり、且つ、放電終止時の前記組成式中の x の値が0.9以下となるように、前記正極と前記負極との容量比が設定されてなる。

【効果】充放電時に正極活物質の構造の損壊が起こりにくいので、サイクル特性に優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】組成式 $\text{Li}_x \text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{O}_2$ (x は充電すると減少し放電すると増加する値であり、 y は 0 以上、1 以下の値である。) で表される複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムを吸蔵放出可能な物質を主材とする負極とを備えてなる非水系電解質二次電池であつて、充電終止時の前記組成式中の x の値が 0.35 以上となり、且つ、放電終止時の前記組成式中の x の値が 0.9 以下となるように、前記正極と前記負極との容量比が設定されていることを特徴とする非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、組成式 $\text{Li}_x \text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$) で表される複合酸化物を正極活物質とする非水系電解質二次電池に関する。

【0002】

【從来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、非水系電解質二次電池の正極活物質として、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ など、組成式 $\text{Li}_x \text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$) で表される複合酸化物が提案され、一部実用されている。

【0003】ところで、上記組成式中の x の値は、充電により減少し放電により増加する値である。すなわち、充電すると正極活物質中の Li が電解質中に Li^+ として放出されるので x の値は小さくなり、また放電すると、電解質中の Li^+ がリチウム酸化物として正極活物質中に吸蔵されるので x の値は大きくなる。

【0004】而して、從来のこの系の電池においては、大きな放電容量を有する電池を得るために、一般に充電終止時の x の値が 0 (零) 付近、また放電終止時の x の値が 1 程度となるように、正負両極の容量比を設定していた。

【0005】しかしながら、このように正負両極の容量比が設定された從来電池には、サイクル特性が未だ充分でないという問題があった。

【0006】そこで、本発明者らがその理由を検討したところ、充放電時に正極においてリチウムが吸蔵又は放出される際に正極活物質の構造が損壊することに起因することが分かった。

【0007】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであつて、その目的とするところは、正極活物質の構造の損壊が少なく、それゆえサイクル特性に優れた非水系電解質二次電池を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水系電解質二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、組成式 $\text{Li}_x \text{Co}_y \text{Ni}_{1-y} \text{O}_2$ (x は充電すると減少し放電すると増加する値であり、 y は 0 以上、1 以下の値である。) で表される複合

酸化物を活物質とする正極と、リチウムを吸蔵放出可能な物質を主材とする負極とを備えてなる非水系電解質二次電池であつて、充電終止時の前記組成式中の x の値が 0.35 以上となり、且つ、放電終止時の前記組成式中の x の値が 0.9 以下となるように、前記正極と前記負極との容量比が設定されてなる。

【0009】本発明において、充電終止時及び放電終止時の各 x の値が、それぞれ 0.35 以上、0.9 以下に規制される理由は、充電終止時の x の値が 0.35 未満になるまで充電すると充電過多となり、また放電終止時の x の値が 0.9 を越えるまで放電すると放電過多となり、いずれの場合も正極活物質の構造の損壊を招き、後述する実施例に示すように、サイクル特性が悪くなるからである。

【0010】充電終止時及び放電終止時の各 x の値を、上記特定の範囲内に入るように規制して充電過多及び放電過多が起こらないようにするために、正負両極の容量比を所定の比率に設定すればよい。

【0011】本発明電池における正極は、上記組成式で表される正極活物質を、要すれば所定の粒径に粉碎した後、アセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤及びポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等の結着剤と、通常、重量比 80~90 : 5~15 : 4~15 程度の比率で混合して正極合剤とした後、所定の圧力で加圧成型することにより作製される。

【0012】本発明電池における負極は、リチウムを吸蔵放出可能な物質を主材として構成される。リチウムを吸蔵放出可能な物質としては、リチウム合金や、黒鉛、コークス等の炭素材料が例示される。炭素材料などの粉末状物質を使用する場合は、これと結着剤及び必要に応じて導電剤とを、通常、重量比 80~90 : 5~15 : 4~10 程度の比率で混合して負極合剤とした後、所定の圧力で加圧成型することにより作製される。

【0013】本発明電池は、上述の如く、正極活物質の構造の損壊を防止するために正極と負極との容量比を設定した点に特徴を有するものである。それゆえ、非水系電解質、セパレータ（液体電解質を使用する場合）などの電池を構成する他の部材については、從来非水系電解質二次電池用として実用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0014】

【作用】本発明電池においては、充放電時の正極におけるリチウムの吸蔵放出量が過多とならないように正負両極の容量比が設定されているので、充放電を繰り返し行っても、正極活物質の構造が損壊しにくい。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適

宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】(実施例1～4並びに比較例1及び2)

〔正極の作製〕炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とを、モル比1:1で混合した後、 900°C で20時間加熱処理して、正極活性物質としての LiCoO_2 粉末を得た。次いで、この LiCoO_2 と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを、重量比90:6:4の比率で混合して、正極合剤とし、この正極合剤を直径16mmの所定厚みの円板状に加圧成型して正極を作製した。

【0017】〔負極の作製〕初期充電時のリチウム捕捉量(初期充電時に炭素粉末の内部に捕捉され、その後放電しても電解質中に放出されることのないリチウムの量)が異なる6種の各炭素粉末A、B、C、D、E、Fに、それぞれ結着剤としてのフッ素樹脂粉末を重量比95:5の比率で混合して負極合剤を調製し、これらの負極合剤を厚みの異なる円板状(直径はいずれも16mm)に加圧成型して、6種の負極を作製した。ただし、各負極は、放電終了時に捕捉されているリチウム量が等しくなるように、その厚みを調整した。

【0018】〔非水系電解液の調製〕プロピレンカーボネートに過塩素酸リチウム(LiClO_4)を1モル/リットル溶かして非水系電解液を調製した。

【0019】〔非水系電解質二次電池の作製〕上記した正極、負極及び非水系電解液の他、正極缶、負極缶などを使用して、初期充放電効率が異なる6種の扁平型の非水系電解質電池BA1～BA4(本発明電池)並びに比較電池BC1及びBC2を作製した(電池寸法はいずれも直径:20.0mm、厚さ:1.6mm)。セパレータとしては、いずれもポリプロピレン製の微孔性薄膜を使用し、これに上記した非水系電解液を含浸させた。

【0020】図1は作製した電池BA1の断面図であり(他の電池も同様)、同図に示す電池BA1は、正極1、負極2、セパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。正極1及び負極2は、セパレータ3を介して対向して正負両極缶4、5が形成する電池ケース内に収容されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池BA1内部で生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0021】(実施例5及び6並びに比較例3～5)初期充電時のリチウム捕捉量が異なる5種の炭素粉末G、H、I、J、Kを使用し、且つ、負極に吸蔵されるリチウムの総量(初期充電時に捕捉されるリチウム量も含む量)が等しくなるように、その厚みを調整して負極を作製したこと以外は実施例1と同様にして、初期充放電効率の異なる5種の扁平型の非水系電解質電池BA5及び

BA6(本発明電池)並びにBC3～BC5(比較電池)を作製した。なお、比較電池BC4及びBC5においては、負極材料として炭素粉末に予め所定量のリチウムを吸蔵させたものを使用した。

【0022】(実施例7～10並びに比較例6及び7)正極活性物質として LiCoO_2 に代えて $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を使用して正極を作製したこと以外は実施例1～4並びに比較例1及び2と同様にして、初期充放電効率の異なる6種の扁平型の非水系電解質電池BA7～

BA10(本発明電池)並びにBC6及びBC7(比較電池)を作製した。 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ は、炭酸リチウムと炭酸コバルトと炭酸ニッケルとを混合し、 900°C で加熱処理して作製した。

【0023】(実施例11及び12並びに比較例8～10)正極活性物質として LiCoO_2 に代えて $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を使用して正極を作製したこと以外は実施例5及び6並びに比較例3～5と同様にして、初期充放電効率が異なる5種の扁平型の非水系電解質電池BA11及びBA12(本発明電池)並びにBC8～BC10(比較電池)を作製した。なお、比較電池BC9及びBC10においては、負極材料として炭素粉末に予め所定量のリチウムを吸蔵させたものを使用した。

【0024】(実施例13～16並びに比較例11及び12)正極活性物質として LiCoO_2 に代えて LiNiO_2 を使用して正極を作製したこと以外は実施例1～4並びに比較例1及び2と同様にして、初期充放電効率が異なる6種の扁平型の非水系電解質電池BA13～BA16(本発明電池)並びにBC11及びBC12(比較電池)を作製した。 LiNiO_2 は、炭酸リチウムと炭酸ニッケルとを混合し、 900°C で加熱処理して作製した。

【0025】(実施例17及び18並びに比較例13～15)正極活性物質として LiCoO_2 に代えて LiNiO_2 を使用して正極を作製したこと以外は実施例5及び6並びに比較例3～5と同様にして、初期充放電効率が異なる5種の扁平型の非水系電解質電池BA17及びBA18(本発明電池)並びにBC13～BC15(比較電池)を作製した。なお、比較電池BC14及びBC15においては、負極材料として炭素粉末に予め所定量のリチウムを吸蔵させたものを使用した。

【0026】本発明電池BA1～BA18及び比較電池BC1～BC15についての放電終止時及び充電終止時の各xの値を、それぞれ表1及び表2に示す。なお、表1及び表2中のxの値は、本発明電池BA1～BA6及び比較電池BC1～BC5については組成式 Li_xCoO_2 中のxの値を表し、本発明電池BA7～BA12及び比較電池BC6～BC10については組成式 $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 中のxの値を表し、また本発明電池BA13～BA18及び比較電池BC11～BC15については組成式 Li_xNiO_2 中のxの値を表す。

【0027】

【表1】

| 本発明電池 | 放電終止時の x の値 | 充電終止時の x の値 |
|---------|-------------|-------------|
| B A 1 | 0. 8 | 0. 6 |
| B A 2 | 0. 8 | 0. 5 |
| B A 3 | 0. 8 | 0. 4 |
| B A 4 | 0. 8 | 0. 35 |
| B A 5 | 0. 85 | 0. 5 |
| B A 6 | 0. 9 | 0. 5 |
| B A 7 | 0. 8 | 0. 6 |
| B A 8 | 0. 8 | 0. 5 |
| B A 9 | 0. 8 | 0. 4 |
| B A 1 0 | 0. 8 | 0. 35 |
| B A 1 1 | 0. 85 | 0. 5 |
| B A 1 2 | 0. 9 | 0. 5 |
| B A 1 3 | 0. 8 | 0. 6 |
| B A 1 4 | 0. 8 | 0. 5 |
| B A 1 5 | 0. 8 | 0. 4 |
| B A 1 6 | 0. 8 | 0. 35 |
| B A 1 7 | 0. 85 | 0. 5 |
| B A 1 8 | 0. 9 | 0. 5 |

【0028】

【表2】

| 比較電池 | 放電終止時の x の値 | 充電終止時の x の値 |
|--------|-------------|-------------|
| B C 1 | 0. 8 | 0. 3 |
| B C 2 | 0. 8 | 0. 25 |
| B C 3 | 0. 95 | 0. 5 |
| B C 4 | 1. 0 | 0. 5 |
| B C 5 | 1. 05 | 0. 5 |
| B C 6 | 0. 8 | 0. 3 |
| B C 7 | 0. 8 | 0. 25 |
| B C 8 | 0. 95 | 0. 5 |
| B C 9 | 1. 0 | 0. 5 |
| B C 10 | 1. 05 | 0. 5 |
| B C 11 | 0. 8 | 0. 3 |
| B C 12 | 0. 8 | 0. 25 |
| B C 13 | 0. 95 | 0. 5 |
| B C 14 | 1. 0 | 0. 5 |
| B C 15 | 1. 05 | 0. 5 |

【0029】(サイクル試験) 本発明電池BA1～BA18及び比較電池BC1～BC15について、充電電流0.5mAで負極にリチウムが析出し始めるまで充電した後、放電電流0.5mAで2Vまで放電する工程を1サイクルとするサイクル試験を行い、電池の放電容量が初期の放電容量の75%まで低下した時点を電池の寿命として、各電池のサイクル寿命を調べた。結果を、図2～7に示す。

【0030】図2～図7は、各電池のサイクル特性図であり、いずれも縦軸に電池寿命としてのサイクル数(回)を、また横軸に充電終止時又は放電終止時のxの値をとって示したグラフである。本発明電池BA2、BA8及びBA14についての結果は、比較の便宜のために、それぞれ図2及び図3、図4及び図5、図6及び図7の両方の図に表してある。図2、図4及び図6は、放電終止時のxの値を一定(x=0.8)にして、充電終止時のxの値のみを変えた場合にサイクル特性がどのように変化するかを表す。また、図3、図5及び図7は、充電終止時のxの値を一定(x=0.5)にして、放電終止時のxの値のみを変えた場合にサイクル特性がどのように変化するかを表す。

【0031】図2～図7並びに表1及び表2より、組成式Li_xC_{0.5}O₂中の充電終止時のxの値が

30 0.35以上であり、放電終止時のxの値が0.9以下となるように正極と負極との容量比が設定された本発明電池BA1～BA18は、xの値がこの範囲を外れる比較電池BC1～BC15に比し、サイクル特性に優れていることが分かる。

【0032】以上の実施例では本発明を扁平型電池に適用する場合の具体例について説明したが、電池の形状特に制限はなく、本発明は円筒型、角型など、種々の形状の非水系電解質電池に適用し得るものである。

【0033】

【発明の効果】本発明電池は、充放電時に正極活物質の構造の損壊が起こりにくいので、サイクル特性に優れるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】扁平型の本発明に係る非水系電解質二次電池の断面図である。

【図2】Li_xC_{0.5}O₂中の放電終止時のxの値が0.8である場合の、充電終止時のxの値とサイクル特性との関係を示すグラフである。

【図3】Li_xC_{0.5}O₂中の充電終止時のxの値が0.5である場合の、放電終止時のxの値とサイクル特性との関係を示すグラフである。

【図4】Li_xC_{0.5}Ni_{0.5}O₂中の放電終止時の

x の値が 0.8 である場合の、充電終止時の x の値とサイクル特性との関係を示すグラフである。

【図5】 $\text{Li}_x \text{Co}_{0.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_2$ 中の充電終止時の x の値が 0.5 である場合の、放電終止時の x の値とサイクル特性との関係を示すグラフである。

【図6】 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 中の放電終止時の x の値が 0.8 である場合の、充電終止時の x の値とサイクル特性との関係を示すグラフである。

【図7】 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 中の充電終止時の x の値が 0.5 である場合の、放電終止時の x の値とサイクル特性との関係を示すグラフである。

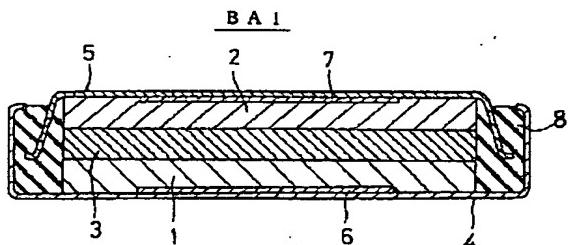
【符号の説明】

BA 1 扁平型非水系電解質二次電池

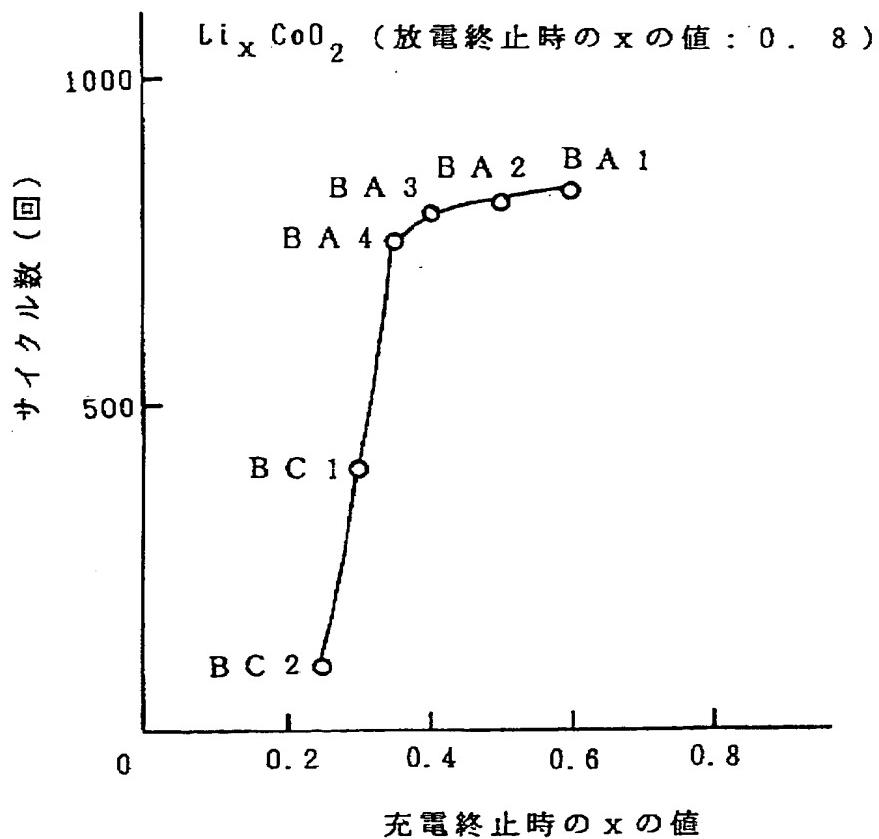
1 正極

2 負極

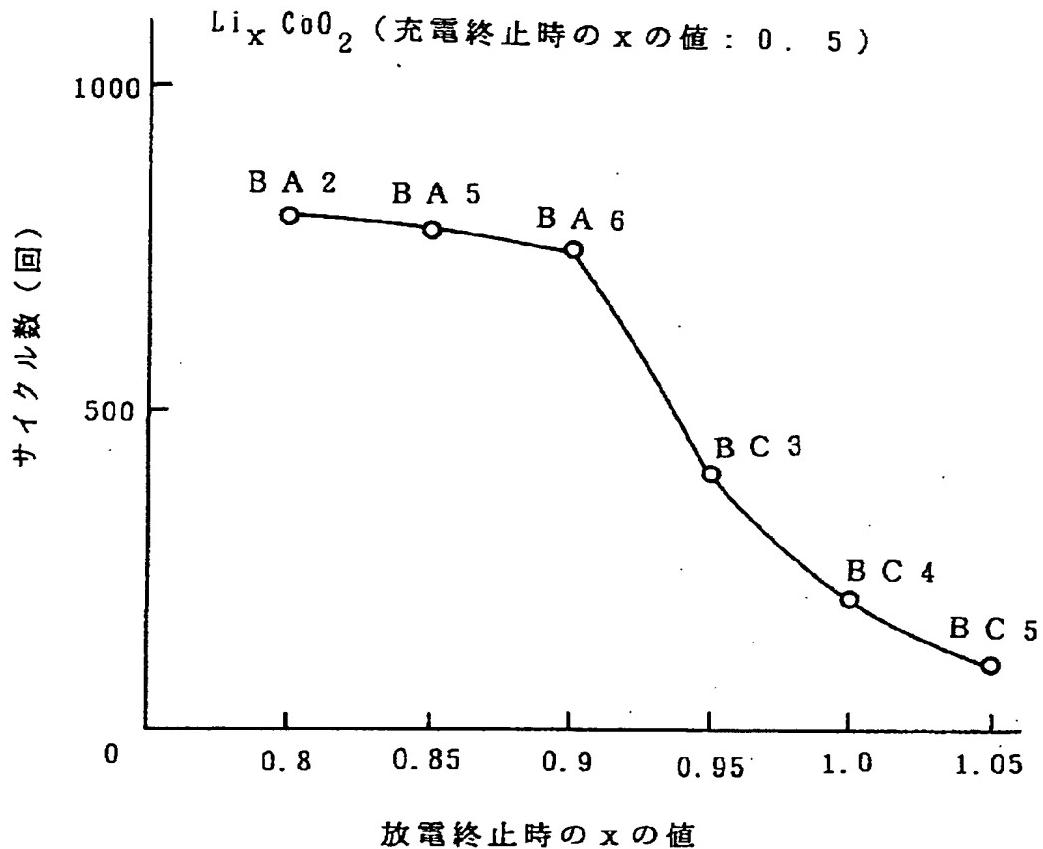
【図1】



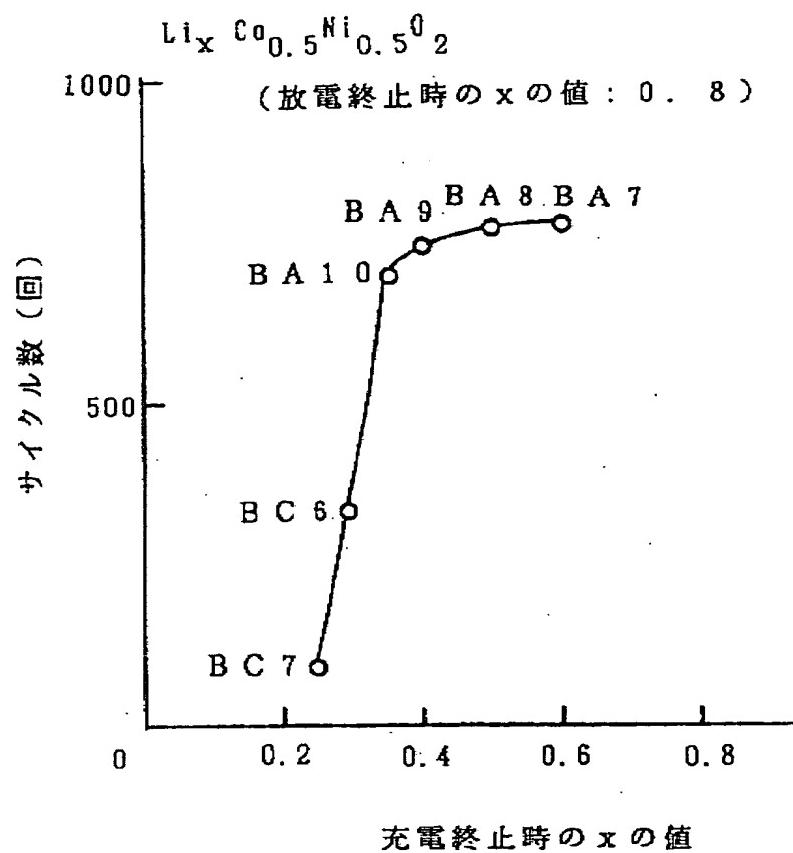
【図2】



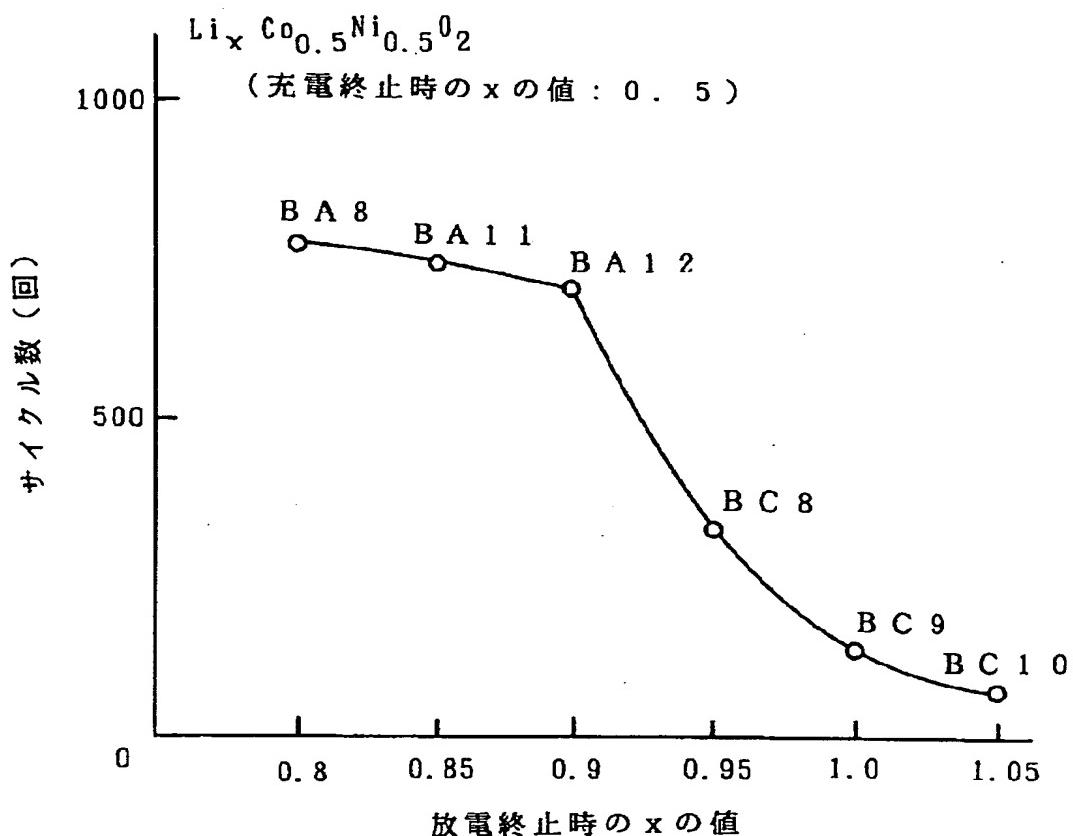
【図3】



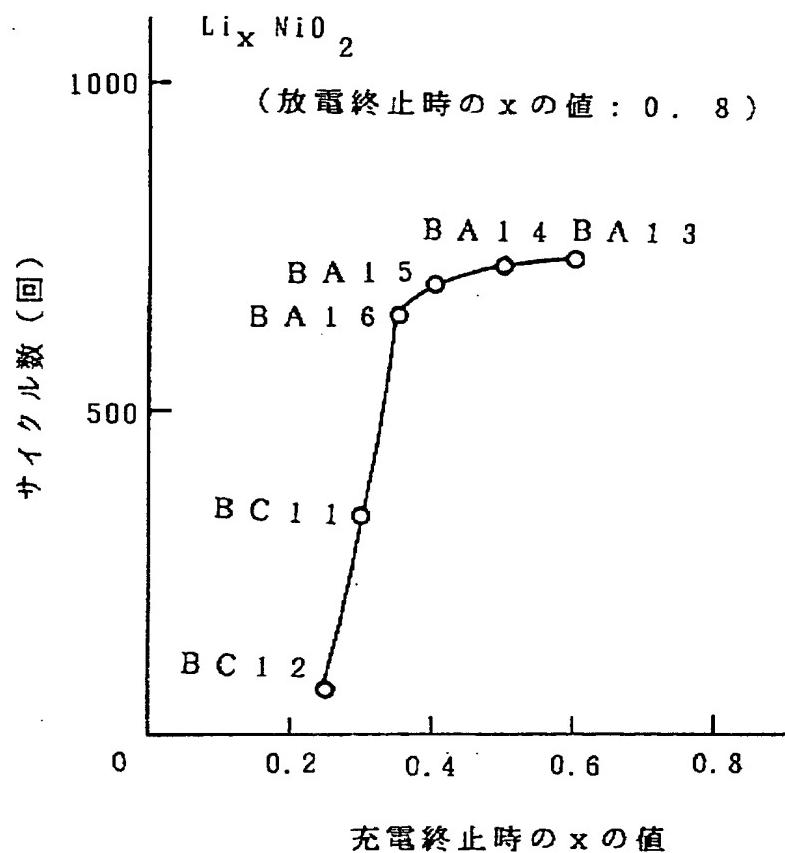
【図4】



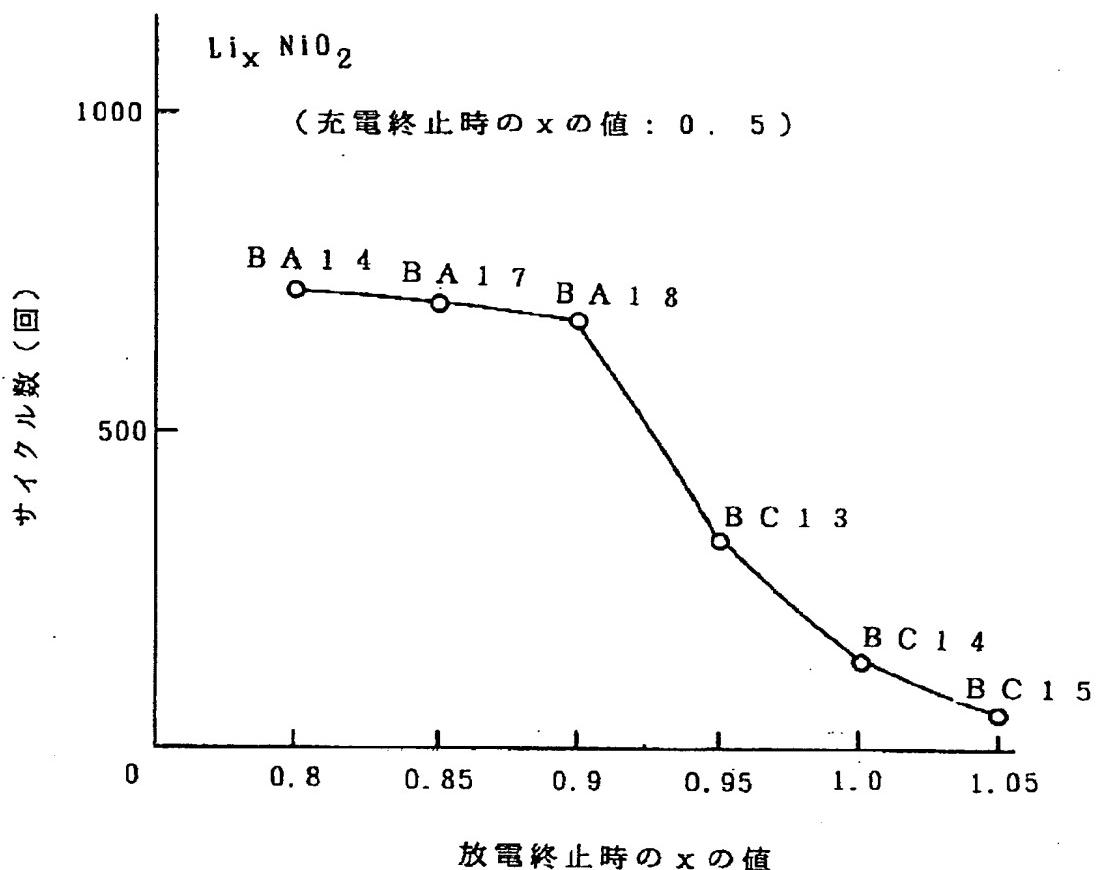
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

(72) 発明者 山本 祐司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72) 発明者 黒河 宏史

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72) 発明者 上原 真弓

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

05-290890

(11)Publication number :

05.11.1993

(43)Date of publication of application :

(51)Int.CI.

H01M 10/40

H01M 4/58

(21)Application number : 04-118120 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.1992 (72)Inventor : NOMA TOSHIYUKI

FURUKAWA SANEHIRO

NISHIO KOJI

YAMAMOTO YUJI

KUROKAWA HIROSHI

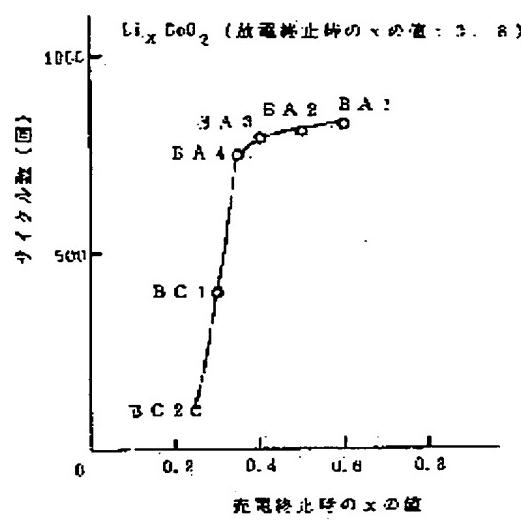
UEHARA MAYUMI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in a cycle characteristic by making a positive electrode active material hard to cause structural damage at the time of charge and discharge.

CONSTITUTION: This is a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with a positive electrode having a composite oxide as an active material to be expressed by a composition formula Li_xCoO_2 (wherein x is a value reducing at the time of charging while increasing at the time of discharging, y is a value 0 to 1, and with a negative electrode having a substance capable of storage and



emission of lithium as a main material. The capacity ratio of the positive electrode to the negative electrode is set up so that the value of (x) in the composition formula at the time of a charging end may be 0.35 or more and the value of (x) of the composition formula at the time of a discharging end may be 0.9 or less.